

JP53066938

Publication Title:

PRODUCTION OF PHTHTALOCYANINESULFONIC ACIDS

Abstract:

Abstract of JP53066938

PURPOSE:Urea and polyethylene glycol are added to 4-sulfophthalic acid to form phthalocyaninesulfonic acid, thus obtaining in good yield phthalocyaninesulfonic acids that allows the easy extraction of reactants and capable of being used as an ingredient of ink composition as it is. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

公開特許公報

昭53—66938

⑪Int. Cl.³

識別記号

⑫日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和53年(1978)6月14日

C 09 B 47/04

23 A 3

6859—47

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭フタロシアニン・スルホン酸類の製造法

⑮発明者 長浜正光

⑯特 願 昭51—141956

⑰出 願 昭51(1976)11月26日

⑱発明者 棒伝吉

草加市吉町4—1—8 べんて

る株式会社草加工場内

同 岩田正弘

草加市吉町4—1—8 べんて

る株式会社草加工場内

草加市吉町4—1—8 べんて

る株式会社草加工場内

同 飯塚さよ子

草加市吉町4—1—8 べんて

る株式会社草加工場内

⑲出願人 べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番

2号

明 細 書

1. 発明の名称

フタロシアニン・スルホン酸類の製造法

2. 特許請求の範囲

4—スルホフタル酸又はその誘導体と、更に必要に応じてフタル酸又はその誘導体を混じて、フタロシアニン・スルホン酸類を製造するに關し、溶剤として尿素と分子量1000以下のポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールを使用することを特徴とするフタロシアニン・スルホン酸類の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアミド系繊維の染色や文具用インキに好適な、特に耐光性に優れた青色から緑色に互る色相を与えるフタロシアニン・スルホン酸類の製造法に關するものである。

フタロシアニン・スルホン酸は従来から母体のフタロシアニン(特に金属が置換した金

属フタロシアニン、例えば銅、ニッケル、コバルトなどの置換フタロシアニンは有用である。)が安定な青色から緑色の顔料として使用されている。

これを水溶性化したフタロシアニン・スルホン酸類は既にC.I.ダイレクトブルー—86、C.I.リアクティブ・ブルー—21、C.I.リアクティブ・ブルー—25、C.I.リアクティブグリーン5など市販されている。これらの染料は、相当する母体のフタロシアニン(例えば青色系染料では銅フタロシアニン、緑色系染料ではニッケル・フタロシアニン)を昇亜硫酸及びクロルスルホン酸で処理することにより得られる。その置換基の導入位置は一般に基本構造のフタル酸骨格の3位と言われておりこの種の染料で、ポリアミド繊維を染色した場合、耐光性が弱く、染色部分が風変するため木綿などのセルロース繊維の染色に限定されていた。

又文具用インキに使用した場合でも筆跡の耐

光性が弱いことから使用が限定されていた。更にポリアミド染色物は酸性では緑色を帯びる性質があり pH 依存性の高い欠点をもっていた。

この欠点を解消するため予めフタル酸の 4 位にスルホン基を導入した 4-スルホフタル酸又はその誘導体の単独又はフタル酸及びその誘導体を混合して製造したフタロシアニン 4-スルホン酸類が有用される。この種のスルホン酸類の製造は溶剤として塩素化ベンゼン、アルキル化ナフタリンなどを使用するか過剰の尿素を使用する。しかし各々の溶剤を使用する製造法の欠点は次のようなものである。

- (1) 塩素化ベンゼン、アルキル化ナフタリンを使用する製造法では原料のスルホフタル酸としては遊離の 4-スルホフタル酸に限定され、その上反応が進行すると生成した染料が溶剤と分離して結晶となるためかきまぜが困難となる。

-3-

することにより、収率の向上、反応物の分離が非常に容易になることを見出した。

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの添加により、4-スルホフタル酸の如何なる塩でも使用でき、かつ反応物は常に均一な液状を呈するためにかきまぜが容易なること及び水による抽出が早いことの他に反応後グリコール類を添加することにより染料濃縮物が得られ種々の用途に使用できることが判明した。ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの作用は原料の 4-スルホフタル酸又は誘導体を一部溶解するか、可溶化すること、更に生成するフタロシアニン 4-スルホン酸類を溶解することにより均一反応が円滑に進行するものと考えられる。特に 4-スルホフタル酸ナトリウム（又はカリウム）を使用した場合尿素法で収率 35% であるのが、ポリエチレングリコール（分子量約 400）を使用した場合は 85% 以

-5-

従つて円滑な反応が進行しないことによる低収率と反応終了後の溶剤の分離に水蒸気蒸留を行なうなどの煩雑さなどの欠点がある。

- (2) 過剰の尿素を溶剤に使用する製造法では原料の 4-スルホフタル酸としては種々の誘導体を使用できる利点はあるが反応温度が 180℃ 附近のために尿素が分解しアンモニアを放出するため泡の発生が激しくかきまぜは不均一となり従つて収率が低い。更に反応後水で抽出する場合抽出時間がかかる欠点がある。

本発明者らはかかる欠点の改善に努力した結果収率良く反応物の抽出も比較的容易でありかつそのままインキ組成物として使用できる製造法を得ることに成功したのである。すなわちこれらの問題点を解決するために、過剰の尿素を使用する方法を改良し分子量 1000 以下のポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールを添加

-4-

上となつた。更に反応物にグリコールを添加した染料濃縮物はポリアミド繊維の染色、サインペンのインキなどにそのまま使用できる利点がある。

本発明には一般のフタロシアニンを合成する各原料がそのまま使用できる。4-スルホフタル酸及びその誘導体としては、4-スルホ無水フタル酸、4-スルホフタル酸及びそのアンモニウム塩、ナトリウム及びカリウム塩、アミド誘導体など、フタル酸及びその誘導体としてはその無水物、アンモニウム塩、ナトリウム塩及びカリウム塩、アミド誘導体、更にそれらのハロゲン、アルキル基、ニトロ基、アミノ基置換体を使用できる。その他尿素、触媒として燐モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸アンモニウム、金属塩としては銅、ニッケル、コバルトなどの塩化物、硫酸塩、硫酸塩が使用できる。

本発明に使用するポリエチレングリコー

-6-

ン、ポリプロピレングリコールは分子量1000以下が望ましく、分子量1000以上ではその融点が高いこと、水に対する溶解性が減少すること、生成物を分離する場合界面活性的な性質を示すために染料析出が困難である不利益を生ずる。その使用量は全量の10~50重量多が望ましく、10重量多以下では期待される効果がなく50重量多以上ではかきまぜにこれ以上の添加でも効果は変わらないのでコスト的に不利益になる。

反応はフタル酸からのフタロシアニンの製造法と同一であるため、反応容器は同じものが使用できる。生成染料の抽出には反応後冷却、水を注入して加温、溶解し常法通り塩析して染料を取出すことができる。以下本発明を実施例を用いて説明するが実施例中部とあるのは重量部を表わす。

実施例 1.

4-スルホフタル酸トリアンモニウム塩 54.1部

-7-

又4-スルホフタル酸トリアンモニウム塩の代りにトリナトリウム塩35.6gを使用した場合、本実施例による方法では収率75多、トリクロルベンゼンを使用した方法では収率85多であつた。

実施例 2

4-スルホフタル酸トリアンモニウム塩 17.1部

無水フタル酸 7.4

塩化第一銅 2.5

尿 素 50.0

鏡モリブデン酸アンモニウム 0.1

ポリプロピレングリコール(分子量約200) 50.0

上記原料を実施例1の通り処理することにより銅フタロシニン4、4'-ジスルホン酸ジナトリウムを18g(純度90多、収率80.5多)を得た。塩化第一銅2.5gの代りに塩化ニッケル3.3gを使用した場合緑色のニッケルフタロシニン4、4'-ジスルホン酸ジナトリウムを収率78.6多で得た。

ポリプロピレングリコール(分子量約200)の代りに尿素を50.0部追加した方法では発泡が激

-9-

尿 素 50.0部
塩化第一銅 2.5
モリブデン酸アンモニウム 0.1
ポリエチレングリコール(分子量約400) 50.0

上記原料を300ml4つロフラスコに入れ、300℃水銀温度計、水銀シール付きガラス製かきまぜ機をつけて、油浴上150℃1時間180~190℃(内容物より取出し)4時間かきまぜて反応を終了する。反応終了後水100mlを加えて全量を500mlとなし、濃塩酸20ml及び食塩50gを加えて塩析する。濾過し少量のエタノールで洗滌して乾燥することにより染料純度81多の銅フタロシニン4、4'-4''-テトラスルホン酸テトラナトリウム塩25.5gを得、収率84多であつた。

ポリエチレングリコール(分子量約400)の代りにトリクロルベンゼン50ml使用して実施例1と同様に反応せしめた場合トリクロルベンゼンの除去のための水蒸気蒸留時間は8時間を要し、得たテトラスルホン酸テトラナトリウム塩の収率は51多であつた。

-8-

しく消泡剤としてニトロベンゼン20ml添加しなければならず、又反応終了後ニトロベンゼンの除去を必要とし収率は55.6多であつた。

以上のように本発明はフタロシアニンスルホン酸類の製造において、従来の溶剤法(ワイラー法)及び尿素法では収率の良くなかつたフタロシニン4-スルホン酸類の収率を向上せしめかつ溶剤分離も容易にしたものである。更に反応物をグリコール類で希釈して得た染料生成物はそのままポリアミド繊維の染色や文具用のインキに使用でき耐光性の良い、PH依存性の無い染色物や筆跡を与える利点を有するのである。

特許出願人 ベンテる株式会社